

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-288377

(43)Date of publication of application : 04.11.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/087

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 08-099710

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 22.04.1996

(72)Inventor : MIYAJIMA KOICHIRO
NAKAMICHI MASAHIRO
ODATE YOSHITAKE

(54) PRODUCTION OF COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high color development property and a wide color reproduction region of a full-color image, to improve the durability of a color toner by finely dispersing a pigment in a colorant and to attain high transparency on an OHP sheet.

SOLUTION: This color toner consisting essentially of a colorant and a bonding resin is produced through a 1st process in which a wet pigment having 40-80wt.% water content and satisfying a condition represented by the formula, $A/B \geq 400(\text{cc}/100\text{g}/\mu\text{m})$ is kneaded with a 1st bonding resin by means of a high-speed kneader under mechanical shearing stress, the water is removed and a 2nd process kneading the resultant colorant with a 2nd bonding resin. In the formula, A is the oil absorption (cc/100g) of the pigment used in the colorant and B is the particle diameter (μm) of the wet pigment after dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3312556

[Date of registration] 31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-288377

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/09		G 0 3 G	9/08
	9/087			3 6 1
				3 3 1
				3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-99710	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月22日	(72) 発明者	宮嶋 浩一郎 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	中道 正弘 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	尾立 嘉岳 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 カラートナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、フルカラー画像の高発色性と幅広い色再現域を実現し、かつ着色剤中の顔料を微分散させることでカラートナーの耐久性を高め、OHPシート上において高い光透過性を発現し得るカラートナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも着色剤と結着樹脂とからなるカラートナーの製造方法において、下記式①の条件を満たす

$$A/B \geq 400 \text{ (cc/100g/}\mu\text{m)} \cdots \cdots \text{①式}$$

* たす水分量40～80wt%のウェット顔料と第一の結着樹脂を高速混練機で機械的剪断応力を加え混練し、水分を除去する第一の工程と、得られた着色剤を第二の結着樹脂と混練する第二の工程を経由することを特徴とするカラートナーの製造方法。着色剤に使用される顔料の吸油量A(cc/100g)、ウェット顔料の分散粒径B(μm)とするとき、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤と結着樹脂とからなるカラートナーの製造方法において、下記式①の条件を満たす水分量 40～80wt%のウェット顔料と第一の結着樹脂を高速混練機で機械的剪断応力を加え混練し、水*

$$A/B \geq 400 \text{ (cc/100g/}\mu\text{m)} \cdots \cdots \text{①式}$$

【請求項 2】 第一の工程に用いられる高速混練機が多段ブレードまたは多段攪拌羽根を具備する縦軸型高速混練機であることを特徴とする請求項 1 記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 3】 第一の工程において、30m/sec.以上の周速度でブレードまたは攪拌羽根を回転し、機械的剪断応力を加えることを特徴とする請求項 2 記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 4】 第一の工程の混練温度、および/または水を除去する温度が、実質的に 100℃未満であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 5】 第一の結着樹脂が、線状ポリエステル樹脂であり、かつ、該ポリエステル樹脂が、該ポリエステル樹脂を構成する 2 価のアルコール成分のうち、エチレングリコールを全アルコール成分の 20wt%以上含有する線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか記載のカラートナーの製造方法。

【請求項 6】 第二の結着樹脂が非線状ポリエステル樹脂であり、重量平均分子量 M_w 1.5 万～6 万、数平均分子量 M_n 0.2 万～0.5 万、 $M_w/M_n=6.0$ 以上、酸価 15mg KOH/g 以下であり、かつ、該ポリエステル樹脂が 2 価アルコール単量体として、ビスフェノール A-アルキレンオキサイド付加物および脂肪族アルコール類と、2 塩基性カルボン酸誘導体としてテレフタル酸およびイソフタル酸と、3 塩基性カルボン酸単量体とを構成成分とする非線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか記載のカラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラートナーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、分光された光で露光して原稿の静電荷像を形成せしめ、これを 3 色のカラートナー（もしくは黒を含め 4 色）で現像、色重ねをしてフルカラー画像を得るフルカラー複写の方法が実用化され、これを利用した複写機の開発が盛んになってきている。それらの着色剤としては、耐光性、安全性等の観点から有機顔料系の着色剤が使用されている。

【0003】 しかしながら、有機顔料系着色剤は、乾燥粉末状態のものはトナーに使用する結着樹脂中に分散しがたく、有機顔料が凝集体として存在すると言う欠点が

* 分を除去する第一の工程と、得られた着色剤を第二の結着樹脂と混練する第二の工程を経由することを特徴とするカラートナーの製造方法。着色剤に使用される顔料の吸油量 A (cc/100g)、ウェット顔料の分散粒径 B (μm) とするとき、

ある。フルカラートナーは、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）シートに適用されることが多く、光透過性が強く求められる。しかし、フルカラートナー中に、前記したような有機顔料が凝集体として存在すると、この重要な特性である光透過性が悪くなったり、色再現性が悪くなるという問題があった。

【0004】 トナー中の有機顔料の分散を向上させる方法として、特開昭 62-127847 号公報に記載されている青色トナーの製造方法が提示されている。この方法は、 α 型フタロシアニン顔料の含水ペーストと結着樹脂の有機溶剤溶液とを加熱混合し、水および有機溶剤を除去するフラッシング法である。（この方法で得た着色剤をフラッシング顔料とする。）

この方法で得たフラッシング顔料を用いて作製したトナーの光透過性および色再現性は、従来法によるトナーに比較してかなり改善されている。

【0005】 しかしながら、ここで使用される α 型フタロシアニン結晶は、結晶型が不安定であるために結晶成長や転移を起こしやすく、着色力の低下や色相の変化を生じやすく、フルカラートナー用シアントナーの顔料としては好ましくなく、 β 型フタロシアニン結晶を用いることが好ましい。また、この方法は、アシッドペースト法ならびにアシッドスラリー法という限定された方法のため、この方法によらないイエロー顔料およびマゼンタ顔料には適用できない。さらにこの方法は含水ペースト中の水を置換する際に有機溶剤を用いているが、溶剤回収が困難であり、環境衛生上好ましくない。更に、結着樹脂の有機溶剤溶液と顔料の含水ペーストと混合する際、高粘度物混練用のニーダで混合しているため、好適な剪断応力が加わらず顔料分散が不十分となり、高濃度の顔料を含有する着色剤を得ることが困難であり、そしてフラッシング顔料がドウ状（dough：軟らかい塊状、ダンゴ状態を示す。）となり、減圧脱水の効率が悪く、脱水に多くの時間がかかる等の問題がある。

【0006】 また特開平 4-2427 号公報記載の方法では、有機顔料の含水ペーストを結着樹脂と共に加熱し、加圧ニーダ中で少なくとも 100℃以上の温度で加熱混合し、溶融樹脂で水分を置換除去して有機顔料が高濃度に分散した着色剤（メルトフラッシング顔料とする。）を作製した後、トナー化することにより、トナー中の顔料分散の単位を制御可能であることを述べている。

【0007】 しかしながら、この場合も特開昭 62-127847 号公報の場合と同様に、高粘度混練用の加圧

ニーダを用いるため、100℃以上の加熱によって樹脂が溶融し混合物が低粘度となった場合、顔料凝集体をほぐすのに好適な剪断応力が加わらず、また、顔料粒子を分散させる作用より顔料粒子に結着樹脂を濡らす作用が中心となって顔料分散が不十分になり、好ましくない。更に、100℃以上の加熱によってウェット顔料の水分が蒸発し、失われることで顔料の凝集体が増加し、不十分な分散状態で顔料が樹脂中に分散され好ましくない。

【0008】また、最大消費電力が大きい加圧ニーダを用いると、最終のメルトフラッシング顔料を得るのに対して過大な消費電力を必要とすること、メルトフラッシング顔料がドウ状となり100℃以上の加熱をしても脱水効率が悪く、脱水に多くの時間が必要となり、問題がある。

【0009】また、特開平7-261460号公報に提示された方法は、顔料分散樹脂に線状ポリエステルを用いることで分子量の変化を防いでいるものの、依然として顔料の微分散処理に不向きな加圧ニーダを用いているため、顔料の分散は不十分である上に、生産効率も悪く*20

$$A/B \geq 400 \text{ (cc/100g/}\mu\text{m)} \cdots \cdots \text{①式}$$

【0012】第2の発明は、第一の工程に用いられる高速混練機が多段ブレードまたは多段攪拌羽根を具備する縦軸型高速混練機であることを特徴とする第1の発明記載のカラートナーの製造方法である。

【0013】第3の発明は、第一の工程において、30m/sec.以上の周速度でブレードまたは攪拌羽根を回転し、機械的剪断応力を加えることを特徴とする第2の発明記載のカラートナーの製造方法である。

【0014】第4の発明は、第一の工程の混練温度、および/または水を除去する温度が、実質的に100℃未満であることを特徴とする第1の発明ないし第3の発明いずれか記載のカラートナーの製造方法である。

【0015】第5の発明は、第一の結着樹脂が、線状ポリエステル樹脂であり、かつ、該ポリエステル樹脂が、該ポリエステル樹脂を構成する2価のアルコール成分のうち、エチレングリコールを全アルコール成分の20wt%以上含有する線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする第1の発明ないし第4の発明いずれか記載のカラートナーの製造方法である。

【0016】第6の発明は、第二の結着樹脂が非線状ポリエステル樹脂であり、重量平均分子量 M_w 1.5万~6万、数平均分子量 M_n 0.2万~0.5万、 $M_w/M_n=6.0$ 以上、酸価15mg KOH/g以下であり、かつ、該ポリエステル樹脂が2価アルコール単量体として、ビスフェノールA-アルキレンオキシサイド付加物および脂肪族アルコール類と、2塩基性カルボン酸誘導体としてテレフタル酸およびイソフタル酸と、3塩基性カルボン酸単量体とを構成成分とする非線状ポリエステル樹脂であることを特徴とする第1の発明ないし第5の発

*問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点に鑑み、本発明者等が独自の検討を重ねた結果、成されたものである。すなわち、本発明の目的は、フルカラー画像の高発色性と幅広い色再現域を実現し、かつ着色剤中の顔料を微分散させることでカラートナーの耐久性を高め、OHPシート上において高い光透過性を発現し得るカラートナーを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、少なくとも着色剤と結着樹脂とからなるカラートナーの製造方法において、下記式①の条件を満たす水分量40~80wt%のウェット顔料と第一の結着樹脂を高速混練機で機械的剪断応力を加え混練し、水分を除去する第一の工程と、得られた着色剤を第二の結着樹脂と混練する第二の工程を経由することを特徴とするカラートナーの製造方法である。着色剤に使用される顔料の吸油量A(cc/100g)、ウェット顔料の分散粒径B(μ m)とするとき、

明いづれか記載のカラートナーの製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において顔料の吸油量A(cc/100g)とウェット顔料の分散平均粒径B(μ m)の比が重要な意味を持つのは、吸油量が第一の結着樹脂に対する親和性を示し、この値が高ければ顔料粒子が樹脂中に移行しやすくなると推測され、また、ウェット顔料の分散平均粒径は小さいほど、着色剤中の顔料分散粒子径が小さくなり、最終製品であるカラートナーの発色性および光透過性が良くなることが推測され、この比が高いことが好ましいためである。本発明において、 $A/B \geq 400$ (cc/100g/ μ m)であり、好ましくは $A/B \geq$ である。

【0018】本発明において着色剤に使われるウェット顔料は、水相から製造された顔料を乾燥させないものであって、水分量は40~80wt%の範囲にあることが重要であり、特に好ましくは55~75wt%の範囲にあることが好ましい。ウェット顔料の水分量が40wt%未満であると顔料粒子と第一の結着樹脂との濡れ性が悪くなり、顔料粒子の樹脂相への移行がスムーズに行かなくなるために顔料分散が不十分になる。また、水分量の減少に伴い、顔料粒子の凝集が進むために、顔料の分散粒径が大きくなって、やはり、顔料分散が不十分なものとなる。

【0019】一方、ウェット顔料の水分量が80wt%より大きくなると、第一の結着樹脂の混練時に、いわゆるスラリー状態(水分を多く含んだ状態)になり、好適な機械的剪断応力が加わらなくなるため、やはり顔料

分散が不十分となる。

【0020】本発明における顔料の吸油量Aは、着色剤に使われるウェット顔料を乾燥せしめた乾燥顔料の吸油量であり、係る顔料の吸油量Aは、顔料を一定の流動性を有するペーストにするために必要な煮亜麻仁油の量で表し、顔料100gに対する煮亜麻仁油のg数またはcc (ml) 数で測定し、%で表す。顔料1gをガラス板上にとり、煮亜麻仁油をビューレットから少量づつ顔料の中央に滴下し、練り合わせ、全体が堅いパテ状の一つの塊になり、ペーストがへら引きできる点を終点とし、使用した煮亜麻仁油の量を求め、吸油量を求める。

【0021】ウェット顔料の分散平均粒径は、水中で顔料が分散している状態のウェット顔料をサンプリングして倍率30000倍の透過型電子顕微鏡写真を撮り、画像解析機などにより分散平均粒径を求めた。

【0022】本発明において着色剤に使われるウェット顔料としては、水分量40~80%、顔料の吸油量A、ウェット顔料の分散平均粒径Bとしたとき、 $A/B \geq 400$ を満たすものであれば良く、例えばモノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、カーミン、ローダミン、キナクリドン、フタロシアニン、アンスラキノン、チオインジゴ、ペリノン、ペリレン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン等の有機顔料またはカーボンブラック等、種々の顔料のウェット顔料を用いることができる。特にC. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド57-1、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントブルー15-4、C. I. ピグメントブルー15:3等の顔料のウェット顔料が好適に用いられる。

【0023】本発明において、上記のウェット顔料は、第一の工程において第一の結着樹脂を加え、高速混練機で剪断混練しながらウェット顔料中の顔料を樹脂へ移行させ、水分を除去して着色剤とする。着色剤中の顔料の含有量は、20~50wt%の範囲が好ましい。

【0024】本発明において用いられる高速混練機としては、多段ブレードまたは多段羽根を具備するものが好ましい。多段ブレードまたは多段羽根を具備する高速混練機は、高速回転するブレードまたは上下羽根が連続して機械的剪断力を凝集顔料体に与えて1次顔料粒子に近い形に砕き、更に第1の結着樹脂へ巨視的には顔料粒子を機械的に打ち込み、また微視的には吸着させ、最後に強力な攪拌作用によって顔料粒子の第1の結着樹脂相への移行させるので、カラートナー中の顔料の高分散化に適し、係る高速混練機を用いると発色性に優れた色再現性領域の広いカラートナーを好適に得ることができる。

【0025】本発明に用いられる多段ブレードまたは多段羽根を具備する高速混練機には、横軸型と縦軸型のものがあり、本発明においては縦軸型のものが好ましい。

横軸型のものとしては、タービュライザ、サンドターボ、パドルスキマ、コンプレックス、ペーストスキマなどが挙げられ、縦軸式のものとしては、スピードスキマ、パワーニーダ、堅型スキマ、ハイブリッドスキマ、ジスパーシブアジテータ、ツインシャフトスキマ、コンビミックス、フロージェットスキマなどが挙げられるが、好ましくは縦軸型のスーパーミキサー（カワタ）、ヘンシェルミキサー（三井鉱山/ドイツヘンシェル社）などが代表的な例として選ばれる。

【0026】本発明の第一の工程における混練時の多段ブレードまたは多段攪拌羽根の周速度は高速であることが望ましく、周速度30m/sec. 以上、60m/sec. 以下が好ましい。周速度30m/sec. 未満の場合、凝集顔料体が十分にはほぐれにくいためにカラートナーとしての発色性が悪化し、更に顔料粒子の樹脂への移行が十分に行われにくくなるため水分が除去されにくいスラリー状態になり、加熱乾燥等に時間がかかり、生産性が悪化する。一方、周速度60m/sec. より大きいと、摩擦熱による第一の結着樹脂の融着の溶融ないし軟化が始まり、高速混練機のブレードや攪拌羽根、内壁等に融着して好適な機械的剪断応力が加わらず、顔料の分散不良を起こしたり、また製造効率を低下させるので好ましくない。

【0027】本発明においては、ウェット顔料の水分が蒸発することによる顔料の再凝集を防ぎ、密閉型の混練機における水の蒸発と再冷却による循環で水分量を一定にし、槽内の着色剤をいわゆる粘土状態（スラリー状態より更に水分が減少した状態を示す）に保持して剪断応力を好適な範囲で加えるために、第一工程の混練温度等は、実質的に100℃未満であることが好ましく、さらに「第一の結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）+20℃」~95℃の範囲で混練すること好ましく、特に70~95℃の範囲で混練することが好ましい。

【0028】第一の結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上で剪断混練を行うと良い結果が得られるのは、ガラス転移温度以上に加熱してあることによって第一の結着樹脂とウェット顔料中に分散している顔料粒子との親和力が高まり、顔料粒子がスムーズに樹脂中へ分散するためと推察される。また、混練温度が100℃以上となると、この温度が概ね第一の結着樹脂の軟化温度に近いので、樹脂の溶融ないし軟化が始まり、高速混練機のブレードや攪拌羽根、内壁等に融着して好適な機械的剪断応力が加わらず、顔料の分散不良を起こしたり、更には製造効率を低下させるので好ましくない。

【0029】本発明で使用する第一の結着樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、50℃~65℃、好ましくは55℃~60℃であることが好ましい。 T_g が上述の範囲であるのは、50℃より低い T_g を持つ第一の結着樹脂ではカラートナーとした際のトナーのブロッキング性が悪化する。一方、65℃以上の T_g を有する樹脂は、分子

量分布が広がり、顔料分散が不十分となるため、OHPシートの光透過性が悪化し易い。

【0030】本発明における第一の結着樹脂は、2価のアルコールモノマーと2価のカルボン酸より合成される線状ポリエステル樹脂であることが好ましく、全アルコールモノマー成分の20mol%以上がエチレングリコールであることが望ましく、さらに好ましくは30mol%～60mol%の範囲にあることが好適である。特にエチレングリコールを用いる理由は、脂肪族系のアルコールは芳香族系のアルコールに比べアルキル系、アルケニル系アルコールはソフトセグメントとして働き、脂肪族系のアルコールの中でも炭素鎖が短いものほどその傾向が強く、顔料を微分散するのに好適な性質を示すためである。

【0031】上記2価のアルコールモノマー成分以外にはビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物などが好適であり、その他にはエチレングリコールを除いたグリコール類等が挙げられる。2価のカルボン酸モノマー成分はテレフタル酸またはイソフタル酸からなるものが好適に用いられる。その他のモノマーはフタル酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0032】本発明において好適に用いられる前記線状ポリエステル樹脂は、重量平均分子量Mwが0.5万～2万であることが好ましく、さらに好ましくは0.5万～1.5万であり、最も好ましくは0.7万～1.2万である。また、前記線状ポリエステル樹脂の数平均分子量Mnは0.1万～0.6万が好ましくは、さらに0.2万～0.5万の範囲にあることが望ましい。重量平均分子量が2万より大きかったり、数平均分子量が0.6万より大きいと顔料分散が不十分となり易い。また、重量平均分子量が0.5万より小さかったり、数平均分子量が0.1万より小さいと、第一の結着樹脂のガラス転移温度が低下し、トナーのブロッキング性が悪化する傾向にある。

【0033】さらに、第一の結着樹脂として好ましい線状ポリエステル樹脂の分子量分布は重要であり、本発明においては、顔料粒子を1次粒子に近い形で高分散させるためには、分子量分布Mw/Mn=3.0以下であることが好ましく、さらにMw/Mn=2.0～2.5が望ましい。Mw/Mn=3.0を超えるとトナーの発色性が不十分で、OHPシートのカラー画像の光透過性が劣る傾向にある。

【0034】さらに、本発明における第一結着樹脂として好ましい線状ポリエステル樹脂の酸価は15mg KOH/g以下であることが好ましく、さらに5～10mg KOH/gであることが望ましい。線状ポリエステル樹脂の酸価が15mg KOH/gより大きいと水分を吸収し易くなり、着色剤中の水分率が大きくなってトナー

帯電性が悪化する傾向にある。

【0035】本発明における第二の結着樹脂は、2価のアルコールモノマーと2価および3価のカルボン酸より合成される非線状ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0036】2価のアルコールモノマー成分としては、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物、ビスフェノールA-プロピレンオキシド付加物等のビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物および脂肪族アルコールを併用することが好ましい。脂肪族アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げらる。

【0037】2価のカルボン酸モノマーとしてはテレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸類などが挙げられる。3価のカルボン酸モノマーとしては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸などが挙げられる。3価のカルボン酸モノマーと共に2価のカルボン酸モノマー併用することが好ましい。

【0038】本発明において用いられる第二の結着樹脂として好適な非線状ポリエステル樹脂の重量平均分子量Mwは2万～6万が好ましく、さらに好ましくは2万～4万であり、数平均分子量Mnは0.1万～0.6万が好ましく、さらに好ましくは0.2万～0.5万である。重量平均分子量が6万より大きかったり、数平均分子量が0.6万より大きいと低温定着性が悪くなり、小さいとトナーのオフセット性が悪化する傾向にある。

【0039】さらに、第二の結着樹脂として好ましい非線状ポリエステル樹脂は、分子量分布Mw/Mn=6.0以上であることが好ましく、さらに好ましくはMw/Mn=7.0～10.0である。Mw/Mn=6.0より小さいと、オフセット性が悪化し、Mw/Mn=12.0以上であると低温定着性が悪化する傾向にある。

【0040】本発明における第二の結着樹脂の酸価は、15mg KOH/g以下であることが好ましく、さらに好ましくは5～10mg KOH/gである。酸価が15mg KOH/gより大きいと高温高湿時の帯電安定性が悪化するため、十分な画像品質が得られ難くなる。

【0041】本発明においては、第一の結着樹脂、第二の結着樹脂共に、重量平均分子量、数平均分子量は、市販のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用し、溶媒にテトラヒドロフランを使用し、流速=1.0ml/min、室温、検出器は示差屈折計(RI)にて求めた。

【0042】本発明においては、第一の結着樹脂、第二の結着樹脂共に、酸価は水酸化カリウムによる逆滴定により求め、結着樹脂1g当たりのKOHのmgで酸価を表した。

【0043】本発明では、第一の工程を経て得られた着

色剤を、必要に応じて熱3本ロール等で形を整え解砕し、第二の工程を経て、更に、粉砕分級を行い、各種添加剤を加えてカラートナーを製造することができる。着色剤は、カラートナー100重量部中に、1.5~15重量部含有されることが好ましい。配合量が1.5重量部より少なくなると、着色力が弱くなり、15重量部より多くなると、カラートナーの光透過性を低下させることがある。

【0044】また、本発明においては、必要に応じて無色または淡色の電荷制御剤を添加しても良い。無色または淡色の電荷制御剤としては4級アンモニウム塩、樹脂にスルホン酸基を導入したスチレン・アクリル系樹脂CCA、ホウ素錯体、ケイ素錯体、クロム系錯体、亜鉛系錯体等が挙げられる。電荷制御剤の添加量としては、結着剤100重量部に対し、0.2~10重量部の範囲にあることが好ましい。前記の範囲にあれば所望の帯電量にコントロールすることができる。

【0045】さらに、本発明においては、必要に応じて流動化剤を添加しても良い。金属酸化物の表面を疎水化処理されたものなら何でもよく、また、単独で用いても*

* 2種類以上を組み合わせ用いても良い。例えば疎水化二酸化珪素微粒子、疎水化酸化チタン微粒子、疎水化酸化アルミニウム微粒子等が挙げられる。流動化剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対し、0.1~5重量部の範囲にあることが好ましい。また、抵抗調整剤として、金属酸化物等を加えてもよい。例えば、錫系酸化物、亜鉛系酸化物等を用いてもよく、更に、金属酸化物の表面を導電性物質でドーブしたものや、基材とは異なる金属酸化物で表面処理したものをを用いてもよい。

10 【0046】本発明の製造方法によって得られたカラートナーは、さらに種々の方法によって粉砕しても良い。粉砕方法としては、ジェットミル粉砕、機械的粉砕等が挙げられる。また、トナー粒径は体積粒径で4~11 μ mの範囲にあることが望ましいが、本発明による顔料の高分散を達成したことにより、4~8 μ mのいわゆる小粒径トナーとして好適に用いることもできる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を、実施例に基づき更に詳細に説明する。

着色剤製造方法-1

第一結着樹脂

ウェットシアン顔料

100重量部

250重量部

(C. I. ピグメントブルー15:3、水分量60wt%)

第一の結着樹脂は、2価のアルコールモノマー成分のうちエチレングリコールを45mol%含有し、重量平均分子量 $M_w=12000$ 、数平均分子量 $M_n=4800$ 、 $M_w/M_n=2.5$ 、ガラス転移点59 $^{\circ}$ C、軟化点温度108 $^{\circ}$ C、酸価8.3である。ウェットシアン顔料を乾燥した乾燥シアン顔料の吸油量 $A1=47cc/100g$ 、ウェットシアン顔料の分散粒径 $B1=0.05\mu m$ 、 $A1/B1=940$ である。前述の第一の結着樹脂、ウェットシアン顔料をスーパーミキサー(カワタ)で周速度37m/sec、加熱温度85 $^{\circ}$ Cで機械的剪断応力を連続して加え、顔料を樹脂へ移行させて水を分離し、顔料含有量50wt%のシアン着色剤aを作製した。

【0048】着色剤製造方法-2

前記ウェットシアン顔料をC. I. ピグメントブルー15-4(乾燥顔料の吸油量 $A2=35cc/100g$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B2=0.08$ 、 $A2/B2=438$ 、水分量60wt%のウェットシアン顔料)に代え、更に周速度30m/sec、加熱温度95 $^{\circ}$ Cに変更した以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量50wt%のシアン着色剤bを作製した。

【0049】着色剤製造方法-3

前記ウェットシアン顔料をC. I. ピグメントブルー15(乾燥顔料の吸油量 $A3=45cc/100g$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B3=0.08$ 、 $A3/B3=563$ の水分量60wt%のウェットシアン顔料)に代え、

更に周速度60m/sec、加熱温度75 $^{\circ}$ Cに変更した以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量50wt%のシアン着色剤cを作製した。

【0050】着色剤製造方法-4

前記ウェットシアン顔料をC. I. ピグメントブルー15-6(乾燥顔料の吸油量 $A4=35cc/100g$ 、ウェット顔料の顔料分散粒径 $B4=0.09$ 、 $A4/B4=389$ 、水分量60wt%のウェットシアン顔料)、周速度を20m/secに代えた以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量50wt%のシアン着色剤dを作製した。

【0051】着色剤製造方法-5

前記ウェットシアン顔料をC. I. ピグメントブルー60(乾燥顔料の吸油量 $A5=35cc/100g$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B5=0.1$ 、 $A5/B5=350$ 、水分量60wt%のウェットシアン顔料)、周速度を20m/secに代えた以外は、着色剤製造方法-4と同様にして、顔料含有量50wt%のシアン着色剤eを作製した。

【0052】着色剤製造方法-6

ウェットイエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー12、乾燥顔料の吸油量 $A6=45cc/100g$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B6=0.07$ 、 $A6/B6=643$ 、水分量60wt%のウェットイエロー顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量50wt%のイエロー着色剤fを作製した。

【0053】着色剤製造方法-7

前記ウェットイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー17 (乾燥顔料の吸油量 $A7=50\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B7=0.1$ 、 $A7/B7=500$ 、水分量 $60\text{wt}\%$ のウェットイエロー顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のイエロー着色剤gを作製した。

【0054】着色剤製造方法-8

前記ウェットイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー81 (乾燥顔料の吸油量 $A8=50\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B8=0.2$ 、 $A8/B8=2*$

着色剤製造方法-10

第一結着樹脂

ウェットマゼンタ顔料

(C. I. ピグメントレッド57-1、水分量 $60\text{wt}\%$)

第一結着樹脂は、2価のアルコールモノマー成分のうちエチレングリコールを $30\text{mol}\%$ 含有し、重量平均分子量 $Mw=9000$ 、数平均分子量 $Mn=3500$ 、 $Mw/Mn=2.6$ 、ガラス転移点 57°C 、軟化点温度 108°C 、酸価 6.1 である。ウェットマゼンタ顔料を乾燥したときの乾燥マゼンタ顔料の吸油量 $A10=70\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェットマゼンタ顔料の分散粒径 $B10=0.1\mu\text{m}$ 、 $A10/B10=700$ である。前述の第一結着樹脂とウェットマゼンタ顔料とをスーパーミキサー (川田製作所) で周速度 47m/sec 、加熱温度 90°C で機械的剪断応力を連続して加え、顔料を樹脂へ移行させて水を分離し、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のマゼンタ着色剤jを作製した。

【0057】着色剤製造方法-11

前記ウェットマゼンタ顔料をC. I. ピグメントレッド122 (乾燥顔料の吸油量 $A11=45\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B11=0.1$ 、 $A11/B11=450$ で $A/B\geq 400$ の条件を満たす水分量 $60\text{wt}\%$ ウェットマゼンタ顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-10と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のマゼンタ着色剤kを作製した。

【0058】着色剤製造方法-12

前記ウェットマゼンタ顔料をC. I. ピグメントレッド48-1 (乾燥顔料の吸油量 $A12=55\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B12=0.05$ 、 $A12/B12=1100$ で $A/B\geq 400$ の条件を満たす水※

第二の結着樹脂

シアン着色剤a

第二の結着樹脂は重量平均分子量 $Mw=3$ 万、数平均分子量 $Mn=0.3$ 万、 $Mw/Mn=10.0$ 、 $T_g=56^\circ\text{C}$ 、軟化点 110°C 、酸価 8.0 であり、モノマー成分はビスフェノールA-プロピレンオキサイド付加物、エチレングリコール、テレフタル酸、トリメリット酸を使用した。上記成分をヘンシェルミキサーで混合した後、エクストルーダーで熔融混練し、ジェットミルで

* 50 、水分量 $60\text{wt}\%$ のウェットイエロー顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のイエロー着色剤hを作製した。

【0055】着色剤製造方法-9

前記ウェットイエロー顔料をC. I. ピグメントイエロー154 (乾燥顔料の吸油量 $A9=40\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B9=0.4$ 、 $A9/B9=100$ 、水分量 $60\text{wt}\%$ のウェットイエロー顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-1と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のイエロー着色剤iを作製した。

【0056】

100重量部

250重量部

※分量 $60\text{wt}\%$ ウェットマゼンタ顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-10と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のマゼンタ着色剤lを作製した。

【0059】着色剤製造方法-13

前記ウェットマゼンタ顔料をC. I. ピグメントレッド48-3 (乾燥顔料の吸油量 $A13=55\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B13=0.2$ 、 $A13/B13=275$ で $A/B\geq 400$ の条件を満たさない水分量 $60\text{wt}\%$ ウェットマゼンタ顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-10と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のマゼンタ着色剤mを作製した。

【0060】着色剤製造方法-14

前記ウェットマゼンタ顔料をC. I. ピグメントレッド31 (乾燥顔料の吸油量 $A14=75\text{cc}/100\text{g}$ 、ウェット顔料の分散粒径 $B14=0.2$ 、 $A13/B13=375$ で $A/B\geq 400$ の条件を満たさない水分量 $60\text{wt}\%$ ウェットマゼンタ顔料)に代えた以外は、着色剤製造方法-10と同様にして、顔料含有量 $50\text{wt}\%$ のマゼンタ着色剤nを作製した。

【0061】着色剤a~c、f~g、j~lは顔料分散の状態が良く、発色が良好な状態で得られた。着色剤d、e、h、i、m、nは顔料分散が不十分で発色がわるかったり、水の分離が不十分で加熱乾燥を長時間にわたって行なうなど、着色剤としての品質や製造効率に問題が生じた。その結果を表1に示す。

【0062】〔実施例1〕

95重量部

5重量部

粉碎し、分級して、顔料含有量 $2.5\text{wt}\%$ で体積平均粒径 $8\mu\text{m}$ のシアントナーAを作製した。

【0063】〔実施例2〕シアン着色剤aをシアン着色剤bと代えた以外は実施例1と同様にして顔料含有量 $2.5\text{wt}\%$ 、体積平均粒径 $8\mu\text{m}$ のシアントナーBを作製した。

〔実施例3〕シアン着色剤aをシアン着色剤cと代え

た以外は実施例 1 と同様にして顔料含有量 2.5 wt %、体積平均粒径 8 μ m のシアントナー C を作製した。

【0064】〔比較例 1〕シアン着色剤 a をシアン着色剤 d と代えた以外は実施例 1 と同様にして顔料含有量 2.5 wt %、体積平均粒径 8 μ m のシアントナー D を作製した。

【0065】〔比較例 2〕シアン着色剤 a をシアン着色剤 e と代えた以外は実施例 1 と同様にして顔料含有量 2.5 wt %、体積平均粒径 8 μ m のシアントナー E を作製した。

【0066】〔実施例 4〕シアン着色剤 a をイエロー着色剤 f 6 重量部に代え、結着樹脂が 94 重量部とした以外は、実施例 1 と同様にして顔料含有量 3.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のイエロートナー F を作製した。

【0067】〔実施例 5〕イエロー着色剤 f をイエロー着色剤 g に代えた以外は、実施例 4 と同様にして顔料含有量 3.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のイエロートナー G を作製した。

【0068】〔比較例 3〕イエロー着色剤 f をイエロー着色剤 h に代えた以外は、実施例 4 と同様にして顔料含有量 3.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のイエロートナー H を作製した。

【0069】〔比較例 4〕イエロー着色剤 f をイエロー着色剤 i に代えた以外は、実施例 4 と同様にして顔料含有量 3.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のイエロートナー I を作製した。

【0070】〔実施例 6〕シアン着色剤 a をマゼンタ着色剤 j 10 重量部に代え、結着樹脂を 90 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして顔料含有量 5.0 wt %、体積平均粒径 8 μ m のマゼンタトナー J を作製した。

【0071】〔実施例 7〕マゼンタ着色剤 j をマゼンタ着色剤 k に代えた以外は、実施例 6 と同様にして顔料含有量 5.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のマゼンタトナー K を作製した。

【0072】〔実施例 8〕マゼンタ着色剤 j をマゼンタ着色剤 l に代えた以外は、実施例 6 と同様にして顔料含有量 5.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のマゼンタトナー L を作製した。

【0073】〔比較例 5〕マゼンタ着色剤 j をマゼンタ着色剤 m に代えた以外は、実施例 6 と同様にして顔料含有量 5.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のマゼンタトナー M を作製した。

【0074】〔比較例 6〕マゼンタ着色剤 m をマゼンタ着色剤 n に代えた以外は、実施例 6 と同様にして顔料含有量 5.0 wt % で体積平均粒径 8 μ m のマゼンタトナー N を作製した。

【0075】実施例 1～8、比較例 1～6 の各々のトナー 100 重量部に疎水性シリカ 0.2 重量部、疎水性チタニア 0.6 重量部を外添し、スチレン-アクリル系樹脂を被覆したフェライトキャリアと混合して現像剤とし、市販のデジタルフルカラー複写機で画像評価した結果を表 2 に示した。

【0076】ここで発色性の評価は、紙上に転写された未定着画像を一定量のトナー付着量にしたときの ID で評価し、更にこれを顔料含有率（トナー 100 重量部とした時の顔料重量部の割合）で割ったものを発色性指数として表した。具体的には、シアントナーは 0.7 mg/cm²、マゼンタトナーは 0.8 mg/cm²、イエロートナーは 0.65 mg/cm² とした時の ID をマクベス濃度計（RD918：マクベス社製）を測定し、各々シアントナー 0.025、マゼンタトナー 0.05、イエロートナー 0.03 で割って算出した。

発色性指数 = 各色トナーの画像濃度 ID / 各色トナーの顔料含有率

但し、ID は各色トナーの一定付着量としたときの値とする。

【0077】色再現性の評価は、前記の市販のデジタルフルカラー複写機で画像面積 50% のオリジナル原稿を用いて 2 万枚複写し、その画像を評価した。OHP シートで画出したカラー画像の透明性評価は、オーバーヘッドプロジェクターで写し出した時の透過画像を目視にて判断した。

【0078】実施例 1～8 の各トナーを画出したところ、発色性に優れ色彩やかな画像が得られ、OHP シートのカラー画像の透明性にも優れていた。比較例 1～6 のいずれのトナーも画像濃度が実施例に比べて低く、色再現性に乏しい画像しか得られなかった。また、OHP シートのカラー画像は色がくすんだ透明性に乏しいものであった。

【0079】

【表 1】

表1

着色剤		製造条件			剪断混練後の着色剤	
		A/B	周速度 m/s	混練温度 ℃	顔料分散	作業性
シアント	着色剤a	940	37	85	良好 (樹脂中に 顔料粒子が 分散)	水が完全に 除去し容 易
シアント	着色剤b	438	30	95		
シアント	着色剤c	563	60	75		
イエロー	着色剤d	643	37	88		
イエロー	着色剤e	500	37	85		
マゼンタ	着色剤f	700	47	90		
マゼンタ	着色剤g	450	47	90	顔料粒子が 粗粒として 存在する	水の除去 が不十分 で作業性 が悪い
シアント	着色剤h	110	47	90		
シアント	着色剤i	389	20	85		
シアント	着色剤j	350	20	85		
イエロー	着色剤k	250	37	88		
イエロー	着色剤l	100	37	88		
マゼンタ	着色剤m	275	37	88		
マゼンタ	着色剤n	375	37	88		

【0080】

* * 【表2】

表2

	トナー	発色性指数 (ID/%)	色再現性 (2枚複写 後の画像)	OHP 光透過性
実施例 1~3	シアントトナーA	67.2	鮮明	良好
	シアントトナーB	71.6		
	シアントトナーC	66.0		
実施例 4~5	イエロートナーF	59.7	鮮明	良好
	イエロートナーG	58.3		
実施例 6~8	マゼンタトナーJ	36.6	鮮明	良好
	マゼンタトナーK	35.0		
	マゼンタトナーL	36.2		
比較例 1~2	シアントトナーD	58.0	不鮮明	不透明
	シアントトナーE	58.4		
比較例 3~4	イエロートナーH	54.7	不鮮明	不透明
	イエロートナーI	30.3		
比較例 5~6	マゼンタトナーM	32.0	不鮮明	不透明
	マゼンタトナーN	33.0		

【発明の効果】本発明のカラートナーの製造方法により、顔料が結着樹脂中に微分散されたカラートナーを得ることができ、トナー中の顔料粒子の凝集が大変少ない

事に起因する色再現性、発色性、光透過性に優れたカラートナーを提供できるようになった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.